Ueber das

1-Phenyl-3-hydroxyl-5-Pyrazolon

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Sigurt Mitscherlich

aus Freiburg i. B.

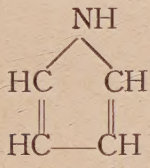
ACAD.
LUGD.BAT.
GIRL.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1901

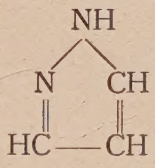
Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Einleitung.

In ähnlicher Weise, wie sich vom Benzol das Pyridin ableitet, steht auch das Pyrazol zum Pyrrol in enger Beziehung, d. h. man kann es auffassen als ein Pyrrolderivat, in welchem ein Methin durch Stickstoff ersetzt ist:



Pyrrol



Pyrazol

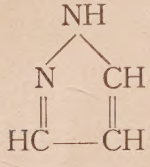
Diese Substanz ist von grosser Wichtigkeit als Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche ihr Entstehen hauptsächlich der grossen Reaktionsfähigkeit der Hydrazine der aromatischen Reihe verdanken.

Es bilden sich aus diesen mit Aldehyden und Ketonen, unter Austritt von Wasser, Kondensationsprodukte: die Hydrazone und Osazone, von denen die ersteren wieder durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, besser beim Schmelzen mit Chlorzink, Ammoniak abspalten und so zu substituierten Indolen führen; während die primären aromatischen Hydrazine mit Ketonsäuren unter Kondensation die Pyrazolone bilden.

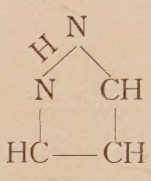
Die Pyrazolderivate lassen sich einteilen erstens in Verbindungen, deren Kern keinen Sauerstoff enthält. Zu diesen gehören das Pyrazol, das Pyrazolin und Pyrazolidin, deren Struktur durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:

I. Pyrazol.

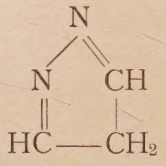
1.



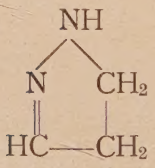
2.



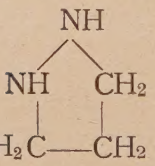
3.



II. Pyrazolin.



III. Pyrazolidin.



Die Formel I 1 war bis vor kurzem die allgemein anerkannte und ist auch noch jetzt die gebräuchlichste. Die Oscillationsformel I 2 ist von Knorr[1] aufgestellt, nachdem ihm der Nachweis der Identität des 3- und

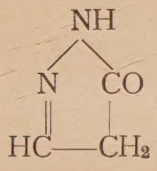
[1]) Ann. 279, 188.

5-Methylpyrazols gelungen ist. Von der Formel I3 hingegen sind nur zwei Verbindungen, das 3, 4, 4, 5 Tetramethylpyrazol und das 3, 4, 4, 5 Tetramethyljodmethylpyrazol bekannt.

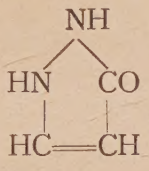
Zweitens giebt es Pyrazolkerne, welche Sauerstoff enthalten und zwar solche mit einem Sauerstoffatom: das Pyrazolon, Pyrazolidon und 3- oder Isopyrazolidon, und solche mit zwei Sauerstoffatomen: das Ketopyrazolon und 3, 5 Pyrazolidon.

Die Strukturformeln für diese Verbindungen sind:

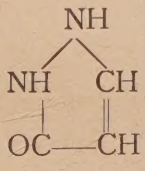
I. für das Pyrazolon:



5 Pyrazolon

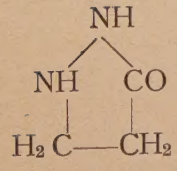


Pyrazolon

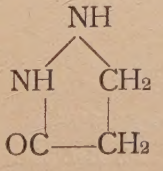


3- oder Isopyrazolon.

II. für das Pyrazolidon:

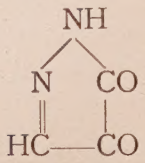


5 Pyrazolidon

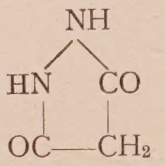


3- oder Isopyrazolidon

III. Für die Verbindungen mit zwei Sauerstoffatomen:

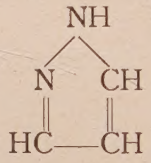


Ketopyrazolon



3, 5 Pyrazolidon

Es leiten sich also vom Pyrazol zunächst Verbindungen mit sauerstofffreien Pyrazolkernen ab. Das Pyrazol selbst, der wichtigste Körper dieser Reihe, dem nach obigem Schema die Formel



zukommt, wurde zuerst von Büchner[1] aus Diazoessigäther und Äthylendicarbonsäureäther dargestellt und später von Balbiano[2] aus Hydrazinhydrat und Epichlorhydrin.

Nach Untersuchungen von U. Aloisi[3] wirken, ähnlich wie Epichlorhydrin, auch α- und β-Dichlorhydrin sowie Tribromhydrin auf Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylpyrazol.

Von den Substitutionsprodukten des Pyrazols ist als erster Repräsentant eine Verbindung zu nennen, die von L. Knorr und A. Blank[4] durch Einwirkung von

---

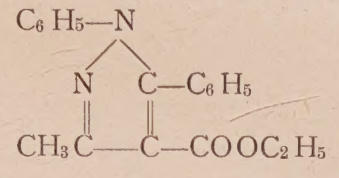
[1]) Ber. 22, 2165.

[2]) Ber. 23, 1104.

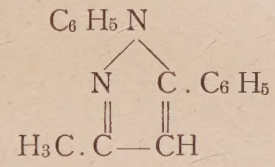
[3]) Ber. 25, Ref. 331.

[4]) Ber. 18, 311.

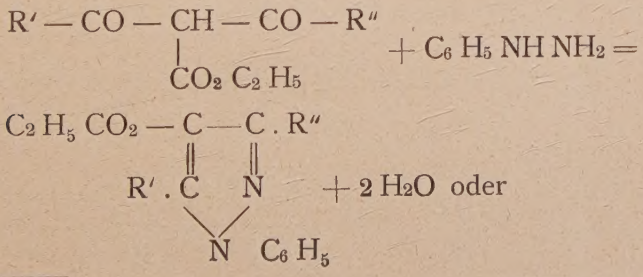
Phenylhydrazin auf Benzoylacetessigester erhalten wurde, der Diphenylmethylpyrazolcarbonsäureester



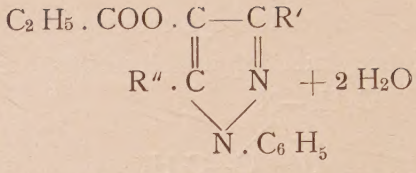
Dieser Ester entsteht unter Austritt von zwei Molekülen Wasser; aus demselben lässt sich durch Verseifen die Säure erhalten, die durch Kohlensäureabspaltung in das Diphenylmethylpyrazol übergeht.



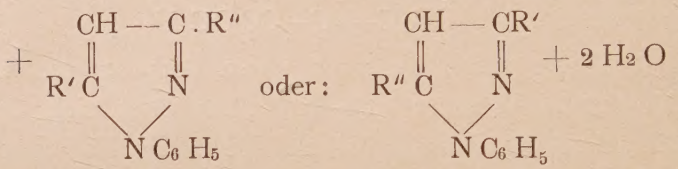
Diese Verbindung wurde auch direkt von E. Fischer und Bülow[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylaceton dargestellt. Weitere Untersuchungen ergaben dann, dass die β Diketone oder deren Carbonsäureester, sowie die β Ketonaldehyde sich mit Phenylhydrazin kondensieren unter Bildung von Pyrazolderivaten, wie dies z. B. in folgender Formel zum Ausdruck gebracht wird.

I. 

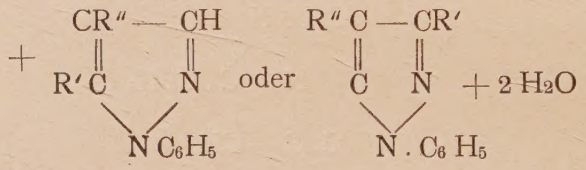
[1]) Ber. 18, 2131.



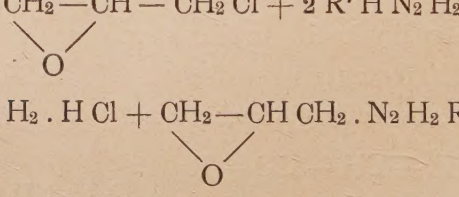
II. $R'-CO-CH_2-CO-R'' + C_6H_5NHNH_2 = 2H_2O$

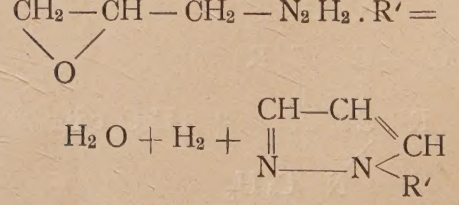


III. $R'CO.CH.R''CHO + C_6H_5NHNH_2 = 2H_2O$



Eine andere Darstellungsweise giebt Balbiano[1] an, nach welcher er auf Epichlorhydrin monosubstituierte Hydrazine einwirken lässt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

I. 

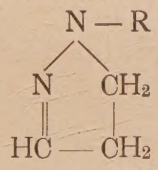
II. 

[1]) Gazz. chim. it. 18, 354.

Der zweite Repräsentant dieser Klasse, das Pyrazolin, kann aus dem Pyrazol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol unter Lösung der doppelten Bindung und Addition von zwei Wasserstoffatomen gewonnen werden.

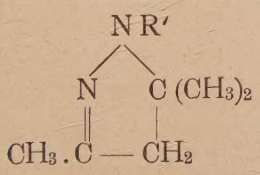
E. Fischer und Knövenagel[1] führten weitere synthetische Bildungsweisen zur Darstellung von aromatischen Pyrazolinen aus, indem sie Acrolein und Mesityloxyd auf aromatische Hydrazine einwirken liessen. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

I. $CH_2 : CH . CH O + H_2 N . NH R = H_2O$
$+ CH_2 : CH . CH : N . NH R =$



II. $(CH_3)_2 C : CH . CO . CH_3 + H_2 N . NH R =$
$H_2O + (CH_3)_2 : C : CH . C . CH_3$
$N — NH R$

$(CH_3)_2 : C : CH . C . CH_3$
$N . NH R$ $=$



Das nicht substituierte Pyrazolin ist von F. Wirsing[2] aus Acrolein und Hydrazinhydrat dargestellt. Auch auf

[1]) Ann. 239.
[2]) Ber. 28, Ref. 69.

Zimmtaldehyd oder Benzalacetophenon wirkt Phenylhydrazin in ähnlicher Weise.[1]

Durch weitere Reduktion des Pyrazolins lässt sich von diesem der dritte Repräsentant dieser Reihe, das Pyrazolidin, ableiten, indem noch zwei Wasserstoffatome addiert werden und die zweite doppelte Bindung ebenfalls gelöst wird.

Das dem Pyrrol entsprechende Pyrrolidin wurde zuerst von Ciamician und Magnaghi[2] durch Erhitzen von Pyrrolin mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor dargestellt; auch Gabriel[3] gelang eine Darstellungsweise aus δ Chlorbutylamin. Eine weitere Synthese giebt Ladenburg[4] an, der es durch Reduktion von Äthylcyanid mittelst Alkohol und Natrium, sowie durch Destillation des Tetramethylendiamins darstellt. Das nicht substituierte Pyrazolidin selbst ist noch nicht bekannt.

Das Phenylpyrazolidin wurde von Michaelis und Lampe[5] durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin dargestellt und auch in seinen Derivaten näher untersucht.

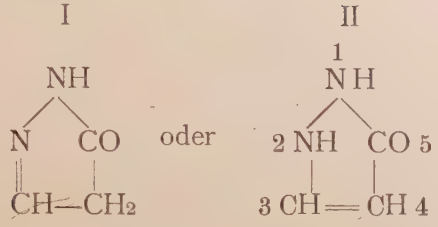
Das Pyrazolin und Parazolidin bilden die Verbindungsglieder zur nächsten Reihe von Pyrazolderivaten.

Ersetzt man in denselben zwei Wasserstoffatome einer Methylengruppe durch Sauerstoff, so kommt man zu sauerstoffhaltigen Derivaten des Pyrazols: den

---

[1]) Saubemann, Ber. 21, 1212.
[2]) Ber. 18, 2079.
[3]) Ber, 24, 3231.
[4]) Ber. 19, 180.
[5]) Ber, 24, 3738.

Pyrazolonen und Pyrazolidonen. Die Pyrazolone entsprechen den Formeln



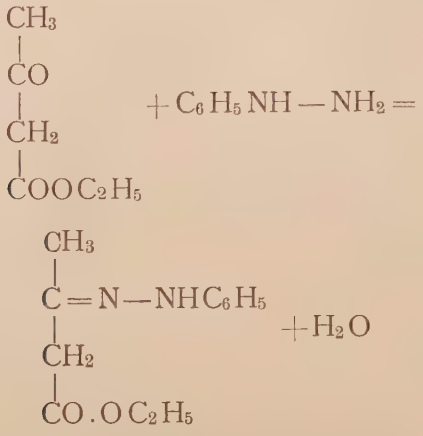
Die gewöhnlichen oder 5 Pyrazolone leiten sich von Formel I ab. Substituiert man in Formel II ein Wasserstoffatom in der Imidgruppe, die dem CO benachbart ist, so entsteht ein Pyrazolon vom Typus des Antipyrins, substituiert man das Wasserstoffatom des anderen Imids, ein 3- oder Isopyrazolon.

Von den Pyrazolonen ist im nicht substituierten Zustande das normale oder 5-Pyrazolon bekannt und von Ruhemann[1] durch Erhitzen von 4 Pyrazoloncarbonsäure mit Wasser dargestellt worden. Auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Formylessigester ist es erhalten worden.[2] Eine weitere Methode giebt v. Rothenburg[3] an. Er löst Cumalinsäure und die berechnete Menge von Soda in Wasser und kondensiert mit Hydrazinacetat.

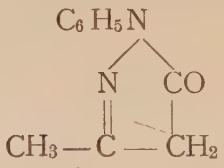
Die beiden anderen Pyrazolone sind nur in ihren Derivaten bekannt und das vom Typus des Antipyrins in seinem vornehmsten Vertreter, dem Antipyrin selbst, welches zuerst von Knorr[4] durch Kondensation von Phenylhydrazin mit Acetessigester und Methylierung

[1]) Ber. 27, 1662; 28, 987, vgl. auch v. Rothenburg, Ber. 25, 3444.
[2]) Knorr, Ber. 29, 249.
[3]) Ber. 27, 791.
[4]) Ann. 238.

des erhaltenen 1 Phenyl 3 methylpyrazolons dargestellt wurde. Die Bildung des Phenylmethylpyrazolons, eines wichtigen Repräsentanten der ersteren Art der Pyrazolone verläuft in der Weise, dass zuerst Hydrazon entsteht



und dieses unter Austritt von Alkohol in das Pyrazolon



übergeht.

Durch die Methylengruppe CH_2, die sich zwischen den Gruppen CO und C—CH_3 befindet, erhält dies Pyrazolon eine ausserordentliche Reaktionsfähigkeit.

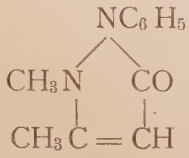
Es ist Knorr[1] gelungen, auch eine grosse Anzahl von Derivaten dieses Körpers darzustellen. Curtius[2] zeigte die Allgemeingiltigkeit der Knorr'schen Reaktion, indem er bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetessigester Methylpyrazolon erhielt.

---

[1]) Ann. 238.

[2]) Curtius und Jay, J. pr. Chem. (2) 39, 51.

Behandelt man nun das 1 Phenyl 3 methylpyrazolon mit Jodmethyl, so geht es in das Antipyrin

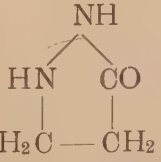


über.

Ein Pyrazolon der dritten Art ist gleichfalls frei noch nicht dargestellt worden, wohl aber ist es in einer Anzahl von Derivaten bekannt. Von diesen ist das einfachste Glied, das Phenylisopyrazolon, das zuerst von E. Fischer und Knoevenagel im Jahre 1887 durch Reduktion von 1 Phenyl 4 brom 3 pyrazolon mit Natriumamalgam dargestellt wurde. W. Krauth und S. Pfleger[1] erhielten es durch Kondensation von β Chlormilchsäure und Phenylhydrazin, R. v. Rothenburg[2] durch Kondensation von Propiolsäureester mit Phenylhydrazin und endlich bildet es sich nach F. Stolz[3] durch Kondensation von Acrylsäure mit Phenylhydrazin.

Zu den Pyrazolabkömmlingen mit einem Sauerstoffatom im Kern gehören ferner noch das Pyrazolidon und das 3- oder Isopyrazolidon.

Dem Pyrazolidon kommt die Formel

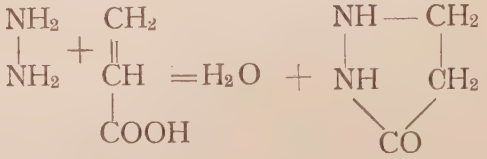


zu.

Es wurde durch Kondensation von Hydrazinhydrat und Acrylsäure durch R. v. Rothenburg[4] erhalten.

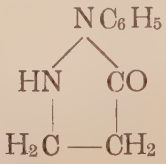
[1]) Ch. Ztg. 1893, 1637.
[2]) Ber. 26, 2974; 27 944 und 1099.
[3]) Ber. 28, 626.
[4]) Ber. 26, 2972.

Anstatt des Hydrazinhydrats wandte er auch Hydrazinacetat oder -tartrat an. Hydrazinhydrat und Acrylsäure reagieren unter spontaner energischer Erwärmung nach der Formel:



Auch von diesem ist eine grosse Anzahl von Derivaten bekannt.

Das Phenylpyrazolidon



ist von Stolz[1] durch Kondensation von Natriumformylphenylhydrazin mit β Jodpropionsäureester erhalten worden.

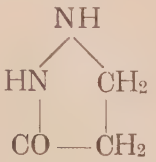
Es reagiert das Phenylhydrazin demnach mit Säuren der allgemeinen Formel: R—CH=CH—COOH unter Bildung von Pyrazolabkömmlingen.

Nach Duden[2] treten auch zwei basische Säuren, die dieser Formel entsprechen, in Reaktion; er wies sogar nach, dass Fumar- und Maleinsäure eine solche Neigung zur Pyrazolbildung zeigen, dass dieselbe schon beim Kochen der wässrigen Lösung mit Phenylhydrazin erfolgt.

---

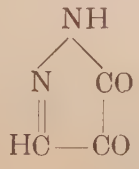
[1]) Ber. 28, 626 und 630.
[2]) Ber. 26, 117.

Das 3- oder Isopyrazolidon



ist frei nicht bekannt, wohl aber wurden Derivate desselben von L. Lederer[1] aus β Halogenpropionsäure und Phenylhydrazin, sowie von R. v. Rothenburg[2] und F. Stolz durch Kondensation von Phenylhydrazin mit Acrylsäure (neben 1 Phenyl 3 Pyrazolon) erhalten.

Als Pyrazolderivate mit zwei Sauerstoffatomen im Kern sind Ketopyrazolone und 3,5 Pyrazolidone noch zu nennen; den ersteren kommt die Formel



zu.

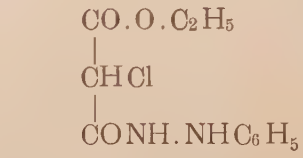
Sie sind nur in ihren Derivaten bekannt, die von R. v. Rothenburg näher untersucht wurden. Das 3,5-Pyrazolidon ist von demselben Forscher durch Kochen von Malonsäureester und Hydrazinhydrat in der dreifachen Menge Alkohol dargestellt worden.

Von diesem leitet sich eine Verbindung ab, die zuerst von Michaelis und Burmeister[3] durch Kondensation von Chlormalonsäureester und Phenyl-

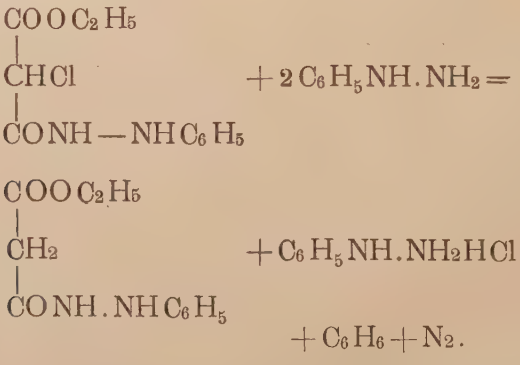
[1]) Ber. 24, Ref. 234.
[2]) Ber. 28. 626.
[3]) Ber. 24, 1800; 25, 1202.

hydrazin erhalten wurde und zunächst als 1, 3, 5 Phenylpyrazolidon bezeichnet ward.

Den Verlauf der Reaktion erklärten die Forscher auf folgende Weise: Es wirkt zunächst ein Molekül Phenylhydrazin auf den Chlormalonsäureester unter Bildung des Hydrazids.

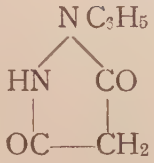


Aus diesem Körper entsteht durch weitere Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin das Hydrazid der Malonsäure durch Rücksubstitution des Chlors durch Wasserstoff, wobei ein Molekül Phenylhydrazin in Benzol und Stickstoff zerfällt. Die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure verbindet sich mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin zu dessen salzsaurem Salz:



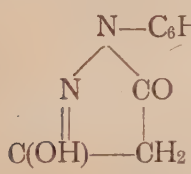
Verseift man dieses Hydrazid der Malonsäure, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol und unter

Ringschluss ein Körper, dem die Forscher zunächst die Konstitutionsformel

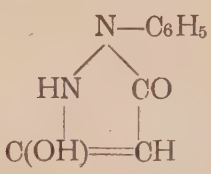


zuschrieben, indem sie aber gleichzeitig hervorhoben, dass die Verbindung auch noch anders konstituiert sein könne, indem ein oder auch beide Sauerstoffatome als Hydroxyl, anstatt als Carbonylsauerstoff, gebunden sein könnten. Im ersteren Falle ergaben sich die folgenden drei Konstitutionsmöglichkeiten:

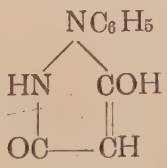
1.



2.

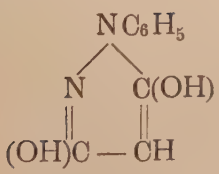


3.

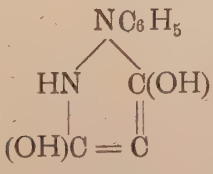


im letzteren

4.



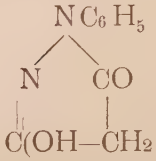
5.



A. Michaelis und Röhmer[1] haben sich in neuerer Zeit mit der Untersuchung der Konstitution

[1]) Ber. 31, 3003.

dieses Körpers beschäftigt und sich für die Konstitutionsformel

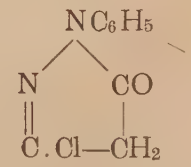


entschlossen.

Geht man von der Thatsache aus, dass die fragliche Verbindung, ähnlich wie Knorr's Phenylmethylpyrazolon, leicht mit Aldehyden und Ketonen Kondensationsprodukte bildet, so kommen die vier letzteren Formeln in Fortfall, da angenommen werden muss, dass die Verbindung eine Methylengruppe enthält.

Obengenannte Forscher weisen nun weiter nach, dass die Verbindung auch mindestens ein Hydroxyl enthalten muss und wahrscheinlich nach der Formel 1 konstituiert ist.

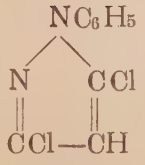
Dieser Nachweis ist ihnen gelungen durch die Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7ClN_2O$, indem sie eine Hydroxylgruppe gegen Chlor ersetzten. Da diese Verbindung mit Aldehyden noch Kondensationsprodukte bildet, enthält sie wahrscheinlich die Methylengruppe und ist gemäss der Formel



konstituiert.

Durch weitere Einführung von Chlor erhielten sie einen Körper $C_9H_6Cl_2N_2$, der die Pyrazolreaktion

zeigte und demnach das symmetrische Dichlorpyrazol ist, dem die Formel



zukommt.

Dies lässt die Annahme zu, dass der Körper zwei Hydroxyle enthält, doch wird dies durch die Bildung einer Trimethylverbindung und deren Verhalten gegen Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid widerlegt[1] und gleichzeitig bewiesen, dass die Verbindung ein Sauerstoffatom als Methoxyl-, das andere als Carbonylsauerstoff enthält. Ebenso muss auch die nicht methylierte Verbindung konstituiert sein, und es muss ihr die Formel 1 zukommen.

Die Bildung eines Dichlorpyrazols erklärt sich durch die relativ leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatome, indem eines derselben bei höheren Temperaturen leicht mit Sauerstoff zusammentritt und als Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird.

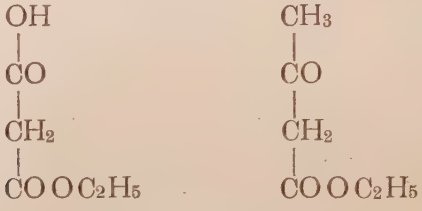
Die Verbindung ist demnach wahrscheinlich ein 1-Phenyl-3-Hydroxyl-5-pyrazolon und enthält dort ein Hydroxyl, wo sich beim Knorr'schen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ein Methyl befindet.

Es ist somit auch die Ähnlichkeit der Verbindungen erklärlich. Die Pyrazolone verhalten sich zu einander, wie sich die zu ihrer Darstellung

[1]) Ber. 31, 3003.

benutzten Ausgangsmaterialien: Acetessigester und Malonsäureester, verhalten.

Auch der letztere enthält, wenn man ihn halb verseift, dort ein Hydroxyl, wo sich beim Acetessigester das Methyl befindet.



Im folgenden habe ich mich nun damit beschäftigt, noch einige weitere Belege für die Richtigkeit der obigen Konstitutionsformel zu geben und noch einige Kondensationsprodukte wie Trisubstitutionsprodukte der Verbindung dargestellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Chlormalonsäureesters.

Die ersten Vorschriften zum Chlorieren des Malonsäureesters geben Conrad und Bischoff[1] an. Sie erwärmen den Malonsäureester auf 70—80 ° C und leiten einen ziemlich lebhaften Strom von Chlorgas ein. Hierbei tritt zunächst eine grüngelbe Farbe des Esters auf. Dies ist ein Zeichen, dass das Chlor noch nicht substituiert. Bei weiterem Einleiten entfärbt sich die Flüssigkeit in wenigen Sekunden, und das Chlor wird vollkommen aufgenommen. Das Ende der Reaktion ist an der wieder eintretenden grüngelben Färbung des Esters erkenntlich.

Nach späteren Versuchen von Burmeister[2] erfolgt die Einwirkung des Chlorgases schon bei 40 ° C. Weil das Chlor unter diesen Umständen sofort substituierend wirkt, nimmt der Ester bei dieser Temperatur keine gelbgrüne Färbung mehr an. Burmeister erzielte aber nur dann gute Resultate, wenn er einen langsamen Strom von Chlorgas einleitete und auch nur dann, wenn er kleine Mengen — nicht über 100 g — des Esters

---

[1]) Liebig's Ann. 209, 320.
[2]) Inaug.-Diss., Rostock 1893.

auf einmal chlorierte. Auch Ascher[1] hat sich mit der Darstellung von Chlormalonsäureester beschäftigt und kommt zu dem Resultat, dass zur Substitution des Chlors eine Temperatur von 56—60 ° C erforderlich ist. Er beobachtete ferner, dass die Temperatur konstant bleibt und wendete auch nur 100 g des Esters an.

Es wurden von mir Versuche gemacht, nach oben angegebenen Methoden den Ester darzustellen. Die Resultate waren nur zuweilen befriedigend und zwar nur bei sehr langsamem Einleiten des Gases und auch nur dann, wenn Mengen von nicht über 100 g angewandt wurden.

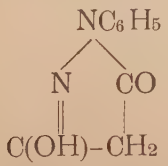
In den meisten Fällen resultierte ein Produkt, welches aus Chlormalonsäure- und Dichlormalonsäureester bestand, die auch durch wiederholte fraktionierte Destillation nicht zu trennen waren.

Es wurden nun zunächst einige Versuche mit eingesenktem Thermometer von mir gemacht und hierbei beobachtet, dass zunächst die Temperatur langsam bis 40 ° C stieg unter grüngelblicher Färbung des Esters; sodann trat plötzlich eine Entfärbung des Esters ein, und die Substitution des Chlors erfolgte in der Regel zwischen 40 und 56 ° C; hierauf stieg das Thermometer in wenigen Sekunden bis auf 80 ° C. Die Temperatur nahm auch von hier ab noch weiter zu, je nachdem der Strom des Gases schneller oder langsamer eintrat. Es war nun anzunehmen, dass sich bei den höheren Temperaturen aus dem Chlormalonsäureester Dichlormalonsäureester bildet. Um dies zu verhindern, wurde

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1894.

der Ester sofort nach Eintritt der Reaktion in Eis gestellt und dadurch die Temperatur auf + 5 ° bis + 15 ° C gebracht und zwischen diesen Temperaturen gehalten. Eine Störung der Reaktion findet hierbei nicht statt, und die Resultate waren gute. Das Produkt destillierte fast vollständig bei 223 ° C über, und die Ausbeute betrug immer mehr als die angewandte Menge des Esters. Man kann so auch grössere Mengen des Esters, wenn man ihn ab und zu umschüttelt, chlorieren und vor allem einen schnellen Strom von Chlor einleiten, wodurch die Reaktionsdauer wesentlich verkürzt wird.

Darstellung des Phenylhydroxylpyrazolon.



Dieser Körper wurde im Jahre 1893 von Michaelis und Burmeister[1] dargestellt und von diesen sowie von Ascher[2] in seinen Derivaten näher untersucht. Ein Gemisch von 3 Molekülen Phenylhydrazin und 1 Molekül Chlormalonsäureester wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Bei schwacher Wärmeentwicklung schied sich salzsaures Phenylhydrazin unter Entweichen von Stickstoff ab. Nach ungefähr drei Tagen war die Reaktion beendet. Das

---

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1893.
[2]) Inaug.-Diss., Rostock 1894.

breiartige Produkt wurde mit Äther aus dem Kolben gespült und die Flüssigkeit vom salzsauren Phenylhydrazin getrennt. Letzteres wurde gewaschen, bis es farblos war. Aus der von salzsaurem Phenylhydrazin befreiten Lösung wurde sodann der Äther abdestilliert. Es blieb hierbei ein dunkelrotes Öl zurück, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Der Krystallbrei wurde zunächst zur Entfernung von Phenylhydrazin und sonstigen Verunreinigungen mit Petroläther und hierauf mit Äther gewaschen, bis letzterer klar abfloss. Hierbei bleibt ein weisser krystallinischer Körper, das Malonsäureesterphenylhydrazid, zurück, welches aus Äther umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute ergab von 100 g angewandtem Chlormalonsäureester 20—25 g des Hydrazids. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

Der Hydrazinrest tritt an Stelle eines Äthoxyls des Chlormalonsäuresters und das Chloratom wird durch Wasserstoff ersetzt.

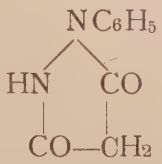
1. $$\begin{array}{l} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NH_2\,NH\,C_6H_5 =$$

2. $$= \begin{array}{l} CO\,O\,C_6H_5 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO\,NH.NH\,C_6H_5 \end{array} + C_2H_5OH$$

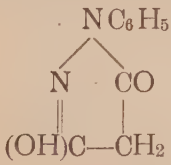
3. $$= \begin{array}{l} COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO\,NH\,NH\,C_6H_5 \end{array} + 2\,C_6H_5\,NH\,NH_2$$

4. $$\begin{array}{l} CO\ OC_2H_5 \\ | \\ =CH_2 \\ | \\ CO\,NH.NH\,C_6H_5 \end{array} + C_6H_5NH.NH_2.HCl + C_6H_6 + N_2$$

Das Phenylhydroxylpyrazolon entsteht nun aus dem Hydrazid durch Verlust von einem Molekül Alkohol, indem das Imidwasserstoffatom der Gruppe NHC_6H_5 mit dem Äthoxyl des Esters austritt und sich der Ring



bildet, der sich sodann umlagert und in folgender Weise



konstituiert ist.

Zu diesem Zwecke löst man das Hydrazid in Natronlauge und fällt das Phenylpyrazolidin mittelst Säure. Nach dieser eben beschriebenen Methode ist das Phenylhydroxylpyrazolon zunächst auch von mir dargestellt worden, doch waren die Ausbeuten, die erhalten wurden, sehr geringe. Entweder war es nicht möglich, das Hydrazid vollständig von dem salzsauren Phenylhydrazin zu trennen, oder es blieben nach dem Verdunsten des Äthers Produkte zurück, die sich nur sehr schwer reinigen liessen und geringe Ausbeuten ergaben. Eine Ausbeute von mehr als 10 g wurde nach dieser Methode nie erhalten.

Da das Hydrazid in kaltem Äther unlöslich, in heissem aber nur schwer löslich ist, so wurde es von mir auf folgende Art dargestellt.

Das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester, welches ich, wie oben beschrieben, erhalten hatte, wurde zunächst mit kaltem Äther gewaschen. Hierbei bleibt ein weisser Krystallbrei zurück, der aus salzsaurem Phenylhydrazin und dem Hydrazid besteht. Um das Hydrazid von ersterem zu trennen, wurde es im Soxlette'schen Extraktionsapparat mit heissem Äther ausgezogen. Bei dieser Operation krystallisiert das Hydrazid fast rein aus, und man erhält so aus 100 g Chlormalonsäureester etwa 48—50 g reines Phenylhydroxylpyrazolon. Die Ätherwaschflüssigkeiten wurden nach der oben beschriebenen Methode für sich behandelt, enthielten jedoch nur Spuren des Hydrazids.

Diese Methode ist zu empfehlen, wenn es auf grosse Reinheit des Körpers ankommt, doch ist sie infolge der geringen Löslichkeit des Hydrazids in Äther sehr langwierig und erfordert oft mehrere Tage.

Eine zweite Methode, die ebenfalls sehr gute Ausbeuten liefert, ist folgende:

Das breiartige Produkt, welches man nach circa dreitägiger Einwirkung des Esters auf Phenylhydrazin erhält, wurde mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült und mit Salzsäure schwach angesäuert. (Starke Säure ist zu vermeiden, da salzsaures Phenylhydrazin nur in verdünnten Säuren löslich ist.) Das salzsaure Phenylhydrazin geht sodann in Lösung, während das Hydrazid zurückbleibt. Das Ganze wird nun mit

Äther geschüttelt, wobei das salzsaure Phenylhydrazin in der wässrigen Lösung bleibt, während das Hydrazid vom Äther aufgenommen wird. Aus der ätherischen Lösung lässt sich das Phenylhydroxylpyrazolon dann leicht erhalten, wenn man dieselbe mit Natronlauge schüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure ansäuert.

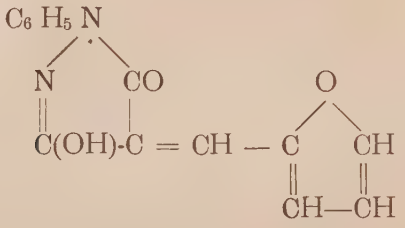
Diese Methode liess sich noch weiter vereinfachen. Das breiartige Produkt wurde mit konzentrierter Natronlauge behandelt und in einen Scheidetrichter gespült. Durch die Einwirkung der Lauge wird das salzsaure Phenylhydrazin in Phenylhydrazin verwandelt, welches in roten Öltröpfchen in der Lauge suspendiert ist. Es lässt sich aus dieser mittelst Äther ausschütteln. Aus der alkalischen Lösung lässt sich das Phenylhydroxylpyrazolon leicht durch Salzsäure fällen.

Weitere Versuche ergaben, dass sich nach kurzem Stehen das Phenylhydrazin von der Lauge trennt und sich mittelst des Scheidetrichters von derselben vollständig abheben lässt. Die rote ölige Schicht wurde nun zunächst untersucht und zu diesem Zwecke destilliert. Zwischen 75 und 115 ^{0} C gingen zunächst Produkte über, die aus Ammoniak und Benzol bestanden, während bei 242 ^{0} C das Phenylhydrazin überdestillierte. Im Rückstande waren nur Spuren von Phenylpyrazolidon nachweisbar.

Sodann wurde die wässrige alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt, doch erwies sich dies als überflüssig, da sich nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen nach dem Verdunsten des Äthers nachweisen liessen. Die Lösung wurde sodann etwas ver-

dünnt und mit Salzsäure versetzt, wobei das Phenylpyrazolidon sich fast rein in kleinen weissen Blättchen ausschied. Die Ausbeute betrug 40—45 g von 100 g angewandtem Chlormalonsäureester.

Einwirkungsprodukt von Furfurol auf Phenylhydroxylpyrazolon.



Erhitzt man Phenylhydroxylpyrazolon mit einem kleinen Überschuss von Furfurol, so löst es sich in demselben, zunächst unter Rotfärbung, vollständig auf. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem dunkelroten Krystallbrei, der durch Waschen mit Äther von dem überschüssigen Furfurol befreit wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz in tiefroten Nadeln, die bei 234° C schmelzen.

Ausser in Eisessig löst sich der Körper leicht in Alkohol. In Wasser und Äther ist er dagegen unlöslich. Verdünnte Natronlauge nimmt ihn leicht auf. Beim Ansäuern fällt er unverändert wieder aus.

Seine Entstehung verläuft nach folgender Gleichung:

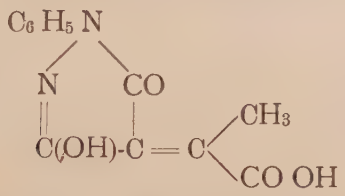
$$C_9 H_8 N_2 O_2 + C_5 H_4 O_2 = C_{14} H_{10} N_2 O_3 + H_2O.$$

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgenden Wert:

0,1626 g Substanz gaben 15,15 ccm N bei 14° und 767 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
N = 11,02 %	11,10 %.

Einwirkungsprodukt von Brenztraubensäure auf Phenylhydroxylpyrazolon.



Wenn man annähernd molekulare Mengen von Brenztraubensäure und Phenylhydroxylpyrazolon erhitzt, doch so, dass die Brenztraubensäure im kleinen Überschuss vorhanden ist, so erhält man eine rotgefärbte Lösung, die in der Kälte zu einem dicken, ebenfalls rot gefärbten, Syrup erstarrt. Entzieht man diesem durch Waschen mit Wasser die nicht in Reaktion getretene Brenztraubensäure, so bleibt ein rotgelber amorpher Körper zurück. Dieser löst sich in Natronlauge mit purpurroter Farbe und wird durch Mineralsäuren aus seiner Lösung unverändert wieder ausgeschieden. Wiederholt man diese Operation, so erhält man die Verbindung leicht rein.

Dieselbe schmilzt bei 242° C.

Ausser in Alkalien ist sie in Alkohol und Äther, sowie in Eisessig leicht löslich, in Wasser, Chloroform,

Petroläther und Benzol ist sie dagegen schwer löslich. Ihre Bildung bringt nachstehende Formel zum Ausdruck:

$C_9 H_8 N_2 O_2 + CH_3 . CO . COO H = H_2O +$
$C_{12} H_{10} N_2 O_4$.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

0,1223 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12} H_{10} N_2 O_4$:	Gefunden:
$N = 11{,}38\,\%$	$11{,}24\,\%$.

Einwirkungsprodukt von Acetessigester auf Phenylhydroxylpyrazolon.

Phenylhydroxylpyrazolon wurde mit einem Überschuss von Acetessigester auf dem Ölbade so lange erhitzt, bis alles Phenylhydroxylpyrazolon in Lösung gegangen war. Die Lösung nimmt hierbei eine rötliche Färbung an. Destilliert man den Überschuss von Acetessigester ab, so bleibt ein weisser filzartiger Krystallkuchen zurück. Dieser wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt und ergab kleine weisse Nadeln, die bei 263° C schmelzen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther, dagegen in Wasser unlöslich. In Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren aus ihren Lösungen wieder ausgefällt. Ein Überschuss von Säuren bringt sie aber wieder zur Lösung.

Die Analysen ergaben:

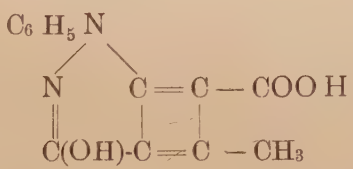
I. 0,1501 g Substanz gaben 0,3555 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

II. 0,1529 g Substanz gaben 0,3627 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

III. 0,1530 g Substanz gaben 15,44 ccm N bei 15° und 737 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,46 %	64,59 %	64,69 %	—
H = 4,13 „	4,65 „	4,14 „	—
N = 11,57 „	—	—	11,32 %.

Es kommt demnach der Verbindung wahrscheinlich die Formel

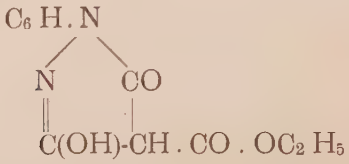


zu, und die Reaktion verläuft in folgender Weise: Der Acetessigester kondensiert sich mit dem Phenylhydroxylpyrazolon, und das entstehende Wasser wirkt verseifend auf den Ester ein. Es tritt Alkohol aus und unter nochmaliger Kondensation Wasser.

$$C_9H_8N_2O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{10}O_3N_2 + H_2O + C_2H_5OH.$$

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydroxylpyrazolon.

Äthylester der 1 Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazol-4-carbonsäure.



Zur Einführung der Carboxylgruppe in das Phenylpyrazolidon wurde die berechnete Menge des letzteren in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäureester so lange geschüttelt, bis der Geruch nach demselben verschwunden war, wobei deutliche Erwärmung eintrat. Die Flüssigkeit wurde dann falls sie noch alkalisch reagiert, mit Salzsäure neutralisiert und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt, wodurch das Reaktionsprodukt vollständig in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein rötliches Öl zurück, welches beim Waschen mit Petroläther krystallinisch erstarrte.

Die so erhaltene Verbindung wurde aus heissem Petroläther umkrystallisiert und bildete weisse Krystalle, die zwischen 33° und 34° C schmolzen.

Die Analysen ergaben:

0,2365 g Substanz gaben 0,5040 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.

0,2824 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 13° und 765 mm.

Berechnet	Gefunden:
C = 58,01 %	58,12 %
H = 4,87 „	4,83 „
N = 11,21 „	11,20 „.

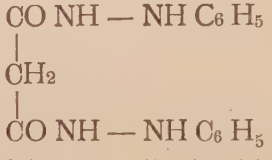
Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer dagegen in Petroläther und unlöslich in Wasser. In concentrierter Säure löst sie sich leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. In wässriger Natronlauge löst sie sich nur wenig. Beim Kochen reduziert sie Fehling'sche Lösung. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit concentrierter Salzsäure auf 100 ° C zerfällt sie. Unter den Spaltungsprodukten lassen sich Phenylhydrazin und Malonsäure nachweisen.

Eine Condensation der Verbindung mit Benzaldehyd, Diazobenzolchlorid, Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu bewirken, gelang nicht.

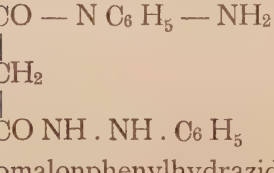
Erhitzt man dagegen diese Verbindung mit Phenylhydrazin, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten zu einem gelben krystallinischen Brei, dem man das überschüssige Phenylhydrazin durch Waschen mit verdünnter Essigsäure entziehen kann. Die so gereinigte Substanz wird dann mit Äther nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, woraus sie in rein weissen Blättchen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 165 ° C.

Die Substanz löst sich leicht in warmer verdünnter Salzsäure, schwerer dagegen in wässriger Ammoniakflüssigkeit. Sie reduziert Fehling'sche Lösung in der Hitze. Nach ihrem Schmelzpunkt, sowie nach ihren

Reaktionen ist diese Verbindung das Isomalonylphenylhydrazid, welches von Burmeister[1] aus Phenylpyrazolidon und Phenylhydrazin dargestellt wurde und ist isomer mit dem durch Erhitzen von Malonsäureesterphenylhydrazid und Phenylhydrazin erhaltenen Malonphenylhydrazid.



Malonphenylhydrazid.



Isomalonphenylhydrazid.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1523 g Substanz gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

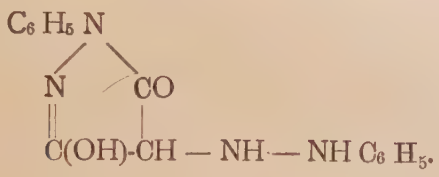
0,1503 g Substanz gaben 25,50 ccm N bei 15° und 774 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
N = 19,71 %	20,01 %
C = 63,38 „	63,10 „
H = 5,63 „	5,31 „.

Die Analyse würde noch eine zweite Konstitutionsformel für diese Verbindung zulassen, welche sich um zwei Wasserstoffatome von der vorhergehenden unter-

[1]) Inaug. Diss. Rostock, 1893.

scheidet. Nach derselben tritt ein Wasserstoffatom des Phenylhydrazins mit dem Säurerest zusammen aus, und in dessen Stelle tritt der Hydrazinrest ein. Die Konstitutionsformel würde dann folgende sein:

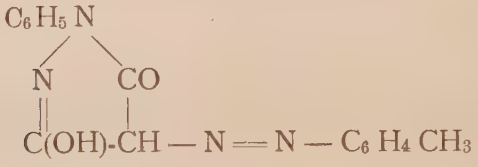


Einwirkung von Phosgen auf Phenylhydroxylpyrazolon.

Die berechneten Mengen von Phenylhydroxylpyrazolon wurden in alkoholischer Kalilauge, welche die berechnete Menge Kalihydrat enthielt, gelöst und Phosgen in berechneter Menge zugegeben. Das Gemisch wurde in einem Schüttelapparat mehrere Stunden geschüttelt, ohne dass sich eine Einwirkung bemerkbar machte. Sodann wurde das Gemisch erwärmt. Es trat eine heftige Reaktion ein unter Zersetzung des Phosgen und Bildung von Chlorkalium. Das Chlorkalium wurde abfiltriert und das Gemisch mit Wasser versetzt. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsprodukt schwach alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb nur ein ganz geringer Rückstand in Form eines Öles zurück. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Salzsäure versetzt. Hierbei fällt ein gelblichweisser Körper aus, dessen

Untersuchung ergab, dass es unverändertes Phenylhydropyrazolon war.

Einwirkungsprodukt von p - Diazotoluolchlorid auf Phenylhydroxylpyrazolon.



Man stellt sich zunächst einen feinen Krystallbrei von salzsaurem p-Toluidin dar, indem man zwei Teile p-Toluidin in einer Mischung von fünf Teilen concentrierter Salzsäure und fünfzehn Teilen Wasser heiss löst und die Lösung unter gutem Umrühren rasch abkühlt. In diesen mit Eis gut gekühlten Krystallbrei trägt man so lange von einer 20 % Natriumnitritlösung ein, bis alles Amin diazotiert und durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist.

Trägt man berechnete Mengen der so erhaltenen, gut gekühlten Lösung von p-Diazotoluolchlorid langsam und unter Umrühren in eine wässrige Lösung von Phenylhydroxylpyrazolon ein, so scheiden sich hierbei gelbbraune Krystalle ab, die abgesaugt und auf einem Thonteller gut abgepresst wurden.

Krystallisiert man das Reaktionsprodukt aus Eisessig um, so erhält man gelbe Krystalle, die bei 233° C schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Äther und Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Eisessig und in verdünnter Natronlauge. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

1. $CH_3 C_6 H_4 NH_2 + NO OH + H Cl = 2 H_2O +$
$CH_3 C_6 H_4 N : N Cl.$

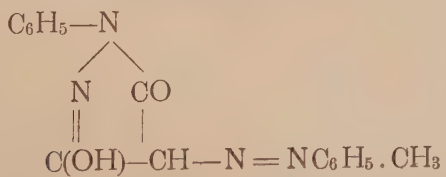
2. $C_9 H_8 N_2 O_2 + CH_3 C_6 H_4 N : N Cl =$
$C_{16} H_{15} N_4 O_2 + H Cl.$

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgenden Wert:

0,1634 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 20 ° und 774 mm.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{16} H_{15} N_4 O_2$:	
N = 18,98 %	19,21 %.

Einwirkungsprodukt von o. Diazotoluolchlorid auf Phenylhydroxylpyrazolon.



Man stellt sich, wie oben beschrieben, das o. Diazotoluolchlorid dar und lässt die berechnete Menge sehr langsam unter guter Kühlung und Umrühren zu der berechneten Menge in Wasser gelösten Phenylhydroxylpyrazolons hinzufliessen. Es scheidet sich sofort ein braunroter Brei aus, der sich weder

durch Filtrieren, noch durch Absaugen von der ihm anhaftenden Flüssigkeit trennen lässt. Er wird deshalb auf einem Coliertuch gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit. Sodann wird er auf einem Thonteller vollständig getrocknet und aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

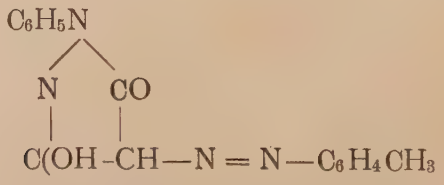
Die Verbindung krystallisiert in schönen, glänzenden, roten Nadeln, die bei 240° C. schmelzen. Dieser Körper ist, wie die p.Verbindung, in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol nur wenig löslich. In verdünnten heissen Laugen, sowie in heissem Eisessig ist er dagegen leicht löslich und bildet sich ebenso wie diese unter Austritt von einem Molekül Salzsäure.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

0,1250 g Substanz gaben 21 ccm N bei 19° C und 749 mm.

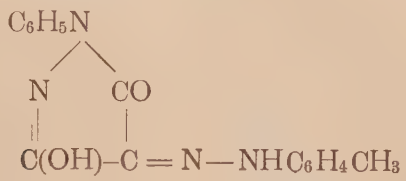
Berechnet für $C_{16}H_{15}N_4O_2$:	Gefunden:
N = 19,98%	19,02

Diese Verbindungen lassen sich einerseits nach der schon oben angegebenen Formel:



als Azokörper auffassen, andererseits können aus

ihnen Hydrazone durch Umlagerung entstehen. Es würde ihnen dann die Formel:



zukommen.

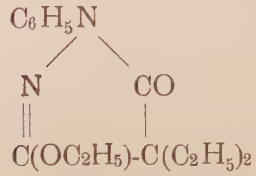
An der Diskussion über die Konstitution dieser Verbindungen haben sich in erster Linie Japp und Klingemann,[1] V. Meyer,[2] v. Pechmann[3] und Bamberger[4] beteiligt und zu deren Erforschung wichtiges Material geliefert.

Für die Annahme der Diazoformel würde sprechen, dass die Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylverbindung bildet, also die Imidogruppe in derselben nicht vorhanden ist. Für die Hydrazoformel spricht die Löslichkeit der Verbindungen in Alkalien, weil man weiss, dass Hydrazone sich in Alkalien auflösen, eine Erscheinung, welche auf den sauren Charakter des in diesen Substanzen noch vorhandenen Imidowasserstoffes des Phenylhydrazins zurückzuführen ist, der durch die Gegenwart der beiden negativen Gruppen noch erhöht wird.

---

[1]) Ann. 247, 190.
[2]) Ber. 21, 11.
[3]) Ber. 25, 3190.
[4]) Ber. 25, 3201.

Einwirkungsprodukt von Jodäthyl auf Phenylhydroxylpyrazolon.



Das 1-Phenyl-3-äthoxyl-4-Diäthylpyrazolon wurde erhalten, indem ein Molekül Phenylhydroxylpyrazolon in alkoholischer Kalilauge, die etwas mehr als die berechnete Menge Kalihydrat enthielt, gelöst und dieser Lösung drei Moleküle Jodäthyl zugefügt wurden. Das Gemisch wurde anhaltend geschüttelt, wobei sich nach und nach Jodkalium abschied. Sodann wurde es zur Beendigung der Reaktion noch ein wenig erwärmt. Hierbei verschwindet die alkalische Reaktion, und das Gemisch wird sauer. Das Jodkalium wird sodann abfiltriert und das Filtrat verdunstet, wobei ein braunrotes Öl zurückbleibt, welches beim Abkühlen erstarrt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Gasoline oder Petroläther erhält man die Verbindung in weissen Krystallen. Dieselbe ist sehr leicht in Alkohol und Äther löslich, schwerer in Wasser und reduziert in der Wärme leicht Silbernitratlösung, sowie Fehlingsche Lösung.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1658 g Substanz gaben 16 ccm N bei 19^0 und 754 mm.

0,1635 g Substanz gaben 0,4157 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{15}H_{20}N_2O_2$:	
C = 69,23 %	69,33 %
H = 7,69 „	7,8 „
N = 10,76 „	11,00 „

Löst man diese Verbindung in Natronlauge und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein gelbweisser Niederschlag, der, abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert, Krystalle bildet, die bei 98° C schmelzen.

Die Verbindung ist ausser in Petroläther auch noch leicht in Äther und Alkohol, schwer dagegen in Wasser löslich. Sie löst sich ferner leicht in wässrigen Basen, vermag aber nur schwer Salze zu bilden, die schlecht krystallisieren.

Die Analysen ergaben:

0,1381 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

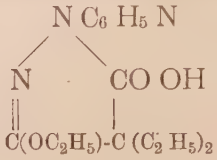
0,1423 g Substanz gaben 0,3398 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{15}H_{22}N_2O_3$:	
C = 64,98 %	65,12 %
H = 7,91 „	7,72 „
N = 10,07 „	10,23 „

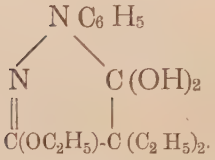
Man kann auch hier wie bei der entsprechenden Methylverbindung[1] annehmen, dass eine Spaltung des Ringes bei der Gruppe NC_6H_5 eingetreten ist oder eine Hydroxylierung des Carbonyls stattfand.

[1]) Michaelis und Röhmer, Ber. **31**, 3010.

Es ergeben sich folgende Konstitutionsmöglichkeiten:



oder:



Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylhydroxylpyrazolon.

1 Molekül Phenylhydroxylpyrazolon wurde in starker alkoholischer Kalilauge gelöst, mit drei Molekülen Benzylchlorid gut durchgeschüttelt und zum Schluss auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich hierbei reichlich Chlorkalium ab, welches mittelst der Saugpumpe von der Flüssigkeit getrennt wird. Diese wird sodann mit Wasser versetzt, wenn nötig, mit etwas Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Sodann wurde die Lösung angesäuert und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Beide Lösungen wurden verdunstet. Zunächst wurde der aus der alkalischen Lösung erhaltene Körper näher untersucht und zu diesem Zwecke aus Gasoline umkrystallisiert. Gereinigt ergab er schöne, durchsichtige, wasserklare Krystalle, die bei 98° C schmelzen.

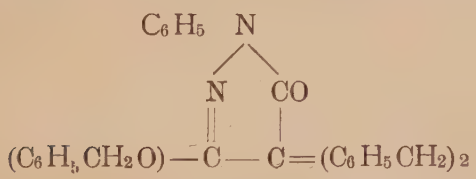
Die Verbindung ist in Äther und Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Petroläther, Ligroin und Gasoline. Fehling'sche Lösung, sowie Silbernitrat werden in der Kälte nicht reduciert, dagegen leicht in der Wärme.

Die Analysen ergaben: 0,1752 g Substanz gaben 10 ccm N bei 13° und 723 mm.

0,1512 g Substanz gaben 0,4487 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 80,71 %	80,89 %
H = 5,82 „	5,99 „
N = 6,27 „	6,42 „

Es kommt der Verbindung demnach die Formel



zu.

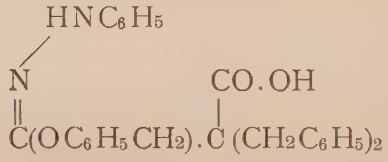
Der aus der sauren Lösung erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete weisse Nadeln, die bei 248° C schmolzen und in Wasser und Petroläther unlöslich waren, sich dagegen leicht in Äther und Alkohol lösten.

Die Analyse desselben ergab: 0,1517 g Substanz gaben 0,4301 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

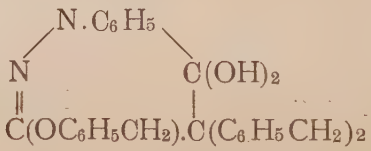
0,1903 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 13° und 730 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 77,57 %	77,32 %
H = 6,03 „	5,83 „
N = 6,03 „	6,31 „

Für die Konstitution dieser Verbindung giebt es wie auch schon bei der Methylverbindung angeführt, zweierlei Möglichkeiten: es lässt sich annehmen, dass eine Spaltung des Ringes bei der Gruppe NC_6H_5 eintritt und der Verbindung die Konstitutionformel



zukommt, oder dass eine Hydroxylierung des Carbonyls eintritt und die Verbindung nach der Formel



konstituiert ist. Für die Annahme der letzteren Formel spricht, dass beim Erhitzen 1 Mol. Wasser abgegeben wird, für die Annahme der ersteren, dass die Verbindung, wenn auch schwer, Salze bildet.

Dieselbe Verbindung lässt sich aus der bei 98 ° schmelzenden, aus der alkalischen Lösung erhaltenen, gewinnen. Erhitzt man dieselbe mit Natronlauge, worin sie leicht löslich ist und versetzt sie mit Salzsäure, so scheidet sich aus der Lösung ein gelbweisser Körper aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weisse

Nadeln bildet, die bei 248° C schmelzen. Diese Verbindung ist identisch mit der aus der sauren Lösung erhaltenen.

Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Wasser ab und sublimiert; sie löst sich leicht in allen wässrigen Basen, bildet jedoch nur schwer Salze. Mit Ammoniak eingedampft, erhält man die ursprüngliche Verbindung zurück. Die Salze krystallisieren nur äusserst schwer.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochvererten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.